

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013113 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 279/06**,
279/08, 417/12, A01N 43/86MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007587

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juli 2003 (14.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 34 425.6 29. Juli 2002 (29.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRUNS, Rainer**
[DE/DE]; Walter-Flex-Str. 26, 51373 Leverkusen (DE).
KRETSCHIK, Oliver [DE/DE]; Adamstr. 40, 51063
Köln (DE). **UHR, Hermann** [DE/DE]; Christian-Hess-Str.
81, 51373 Leverkusen (DE). **KUGLER, Martin** [DE/DE];
Am Kloster 47, 42799 Leichlingen (DE). **WACHTLER,**
Peter [DE/DE]; Doerperhofstr. 35, 47800 Krefeld (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

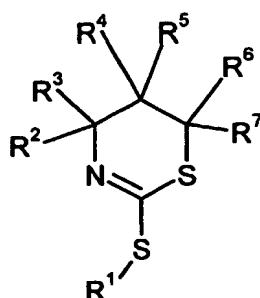
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTITUTED THIAZINES AS MATERIAL PROTECTING AGENTS

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE THIAZINE ALS MATERIALSCHUTZMITTEL



(I)

(57) Abstract: The invention relates to novel thiazines of formula (I), wherein
the substituents R¹ to R⁷ have the designation cited in the description, and to the
metallic salts and acid addition compounds thereof. Said novel thiazines have
an excellent capacity for protecting technical materials from being infected by
micro-organisms.(57) Zusammenfassung: Die neuen Thiazine der Formel (I), worin die Substi-
tuenten R¹ bis R⁷ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sowie
deren Metallsalze und Säureadditionsverbindungen eignen sich hervorragend
zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall durch Mikroorganismen.

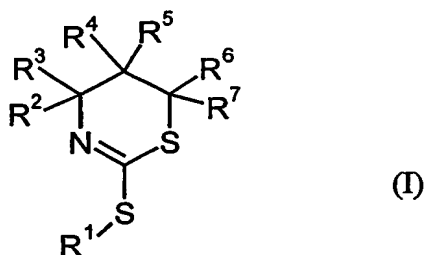
Substituierte Thiazine als Materialschutzmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiazine, Verfahren zu deren Herstellung
5 und deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, neue
Mischungen von Thiazinen mit anderen Wirkstoffen sowie neue Zwischenprodukte
und Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist in der Literatur bekannt, dass einige unsubstituierte Thiazine als land- und
10 gartenwirtschaftliche Fungizide eingesetzt werden können (vgl. JP-A 2000-119263).
Der Einsatz von Thiazinen als Biozide zum Schutz von technischen Materialien ist
nicht vorbeschrieben.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäßen Thiazine der
15 allgemeinen Formel (I) bessere fungizide Wirksamkeiten besitzen als die konsti-
tutionell ähnlichsten, vorbekannten Stoffe. Weiterhin wurde gefunden, dass sich die
neuen Thiazine der allgemeinen Formel (I) sehr gut zum Schutz von technischen
Materialien gegen Befall von Mikroorganismen eignen.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Thiazine der allgemeinen Formel (I)



in welcher

25 R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder
Heterocyclyl steht,

und

5 R^2 bis R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils
 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl stehen,
 wobei mindestens einer der Substituenten R^2 bis R^7 von Wasserstoff
 verschieden ist,

oder

10

jeweils zwei Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 zusammen mit den C-Atomen an
die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring
stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 für Wasserstoff
stehen,

15

sowie deren Metallsalze und Säureadditionsverbindungen.

20

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die genannten Alkyl-Reste geradkettig oder
verzweigt, unsubstituiert oder substituiert und enthalten 1 bis 12 C-Atome, insbeson-
dere 1 bis 8 C-Atome. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Butyl und Octyl.
Cycloalkyl steht im allgemeinen für einen unsubstituierten oder substituierten
Cycloalkylrest mit 3 bis 8 C-Atomen, insbesondere 3 bis 7-C-Atome. Bevorzugt ist
Cyclopropyl und Cyclohexyl. Aryl steht im allgemeinen für einen substituierten oder
unsubstituierten aromatischen Rest, insbesondere für Phenyl und Naphthyl. Halogen
25 steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor, Chlor
und Brom. Heterocyclyl steht für einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen
substituierten oder unsubstituierten 5 bis 7-gliedrigen Ring, insbesondere 5 oder 6-
gliedrigen Ring, mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Heteroatomen,
insbesondere mit 1 bis 4 Heteroatomen und bevorzugt mit 1 bis 3 Heteroatomen.
30 Heteroatome sind insbesondere N, O und S, bevorzugt N und S. Gegebenenfalls ist an
den Heterocyclylrest ein weiterer carbocyclischer Ring ankondensiert, insbesondere ein

6-gliedriger carbocyclischer Ring, bevorzugt ein 6-gliedriger aromatischer Ring. Der Begriff carbocyclischer Ring steht für einen gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten carbocyclischen Ring mit 3 bis 12 C-Atomen, insbesondere 3 bis 8 C-Atomen.

5

Die oben genannten Reste sind gegebenenfalls 1- bis mehrfach, gleich oder verschieden, insbesondere 1- bis 5-fach, bevorzugt 1- oder 3-fach substituiert, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom; Alkyl, insbesondere C₁-C₈-Alkyl; Cycloalkyl, insbesondere C₃-C₈-Cycloalkyl; Halogenalkyl, insbesondere C₁-C₆-Halogenalkyl; Alkoxy, insbesondere C₁-C₆-Alkoxy; Halogenalkoxy, insbesondere C₁-C₆-Halogenalkoxy; Nitro; Nitrilo; Amino; Alkylamino oder Dialkylamino (gemeinsam als (Di)alkylamino bezeichnet, insbesondere (Di)-C₁-C₆-Alkylamino; Hydroxy; Phenyl, Biphenyl; Naphthyl; Phenoxy und Phenoxyphenyl.

10

15

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder 5- bis 7-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, welches gegebenenfalls einen ankondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring enthält, steht,

20

und

R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

25

30

oder

zwei Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten 3-bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 für Wasserstoff stehen.

5

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

R^1 für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, für 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, Hydroxy, Nitro, Nitrilo, Amino, (Di)- C_1 - C_6 -alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, oder für 5- bis 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe N,O,S, welches gegebenenfalls einen ankondensierten aromatischen 6-Ring enthält und welches gegebenenfalls durch C_1 - C_8 -Alkyl substituiert ist, steht,

15

und

20

R^2 bis R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R^2 bis R^7 von Wasserstoff verschieden ist,

25

30

oder

zwei Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch
5 Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituierten 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R_2 bis R_7 für Wasserstoff stehen.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

10

R^1 für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_8 -Alkyl,
15 C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, Hydroxy, Nitro, Nitrilo, Amino, (Di)- C_1 - C_3 -alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht, oder für 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 oder 2 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe N,O,S, welches gegebenenfalls einen ankondensierten aromatischen 6-Ring enthält und welches gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, steht,

20

und

25

R^2 bis R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, für gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder für
30 gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor,

30

Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

5

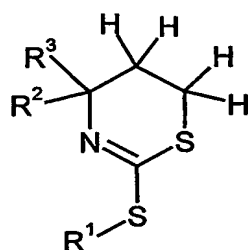
oder

10

zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituierten 3- bis 8-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen.

15

Insbesondere bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I) a) bis j), worin jeweils R¹ die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen hat:

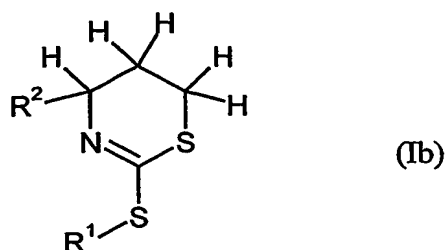


(Ia)

worin

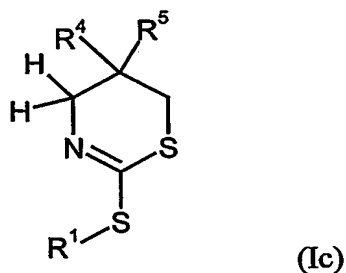
20

R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, vorzugsweise für C₁-C₁₂-Alkyl und insbesondere für C₁-C₈-Alkyl stehen;



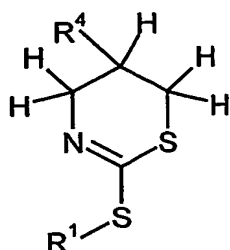
worin

- 5 R^2 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, vorzugsweise für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl, und insbesondere für C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Chlor, Brom, Fluor, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl steht;
- 10



worin

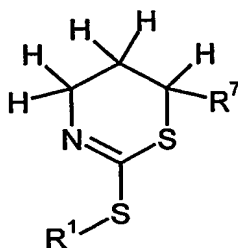
- 15 R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl und R^5 für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen, vorzugsweise R^4 für C_1 - C_{12} -Alkyl und R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl steht und insbesondere R^4 für C_1 - C_8 -Alkyl und R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht;



(Id)

worin

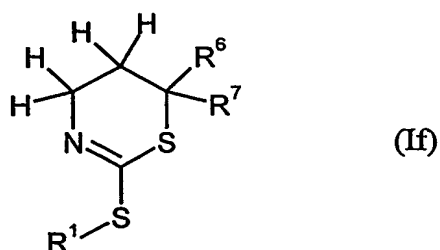
- 5 R^4 für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Cycloalkyl steht, vorzugsweise für C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl steht, und insbesondere für C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Chlor, Brom, Fluor, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy substituiertes Phenyl steht;
- 10



(Ie)

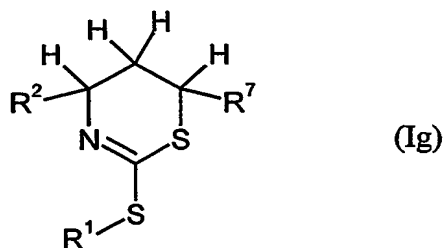
worin

- 15 R^7 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl steht, vorzugsweise für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl steht, und insbesondere für C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Chlor, Brom, Fluor, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy substituiertes Phenyl steht;
- 20



worin

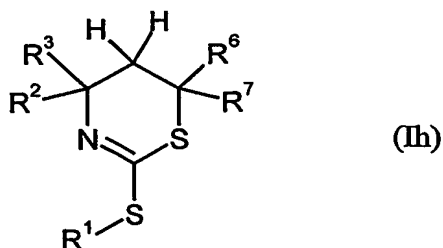
- 5 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen, vorzugsweise für C_1 - C_{12} -Alkyl stehen, und insbesondere für C_1 - C_8 -Alkyl stehen;



10 worin

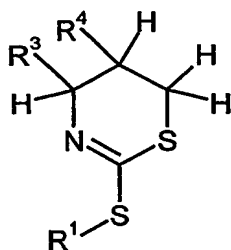
- R^2 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen, vorzugsweise für C_1 - C_{12} -Alkyl stehen, und insbesondere für C_1 - C_8 -Alkyl stehen;

15



worin

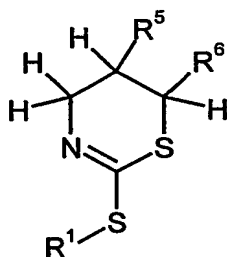
R^2 , R^3 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen und R^6 für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht, vorzugsweise R^2 , R^3 und R^7 für C_1 - C_{12} -Alkyl stehen und R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl steht, und insbesondere R^2 , R^3 und R^7 für C_1 - C_8 -Alkyl stehen und R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht;



(Ii)

10 worin

R^3 und R^4 gemeinsam mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring stehen, vorzugsweise für einen 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen, und insbesondere für einen 3- bis 8-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen;



(Ij)

worin

20

R^5 und R^6 gemeinsam mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring stehen, vorzugs-

weise für einen 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring und insbesondere einen 3- bis 8-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können zum Teil als cis- oder trans-Isomere vorliegen. Gegenstand dieser Erfindung sind sowohl die Isomerengemische als auch die durch chromatographische Methoden Isomeren angereicherten oder Isomeren rein vorliegenden Verbindungen.

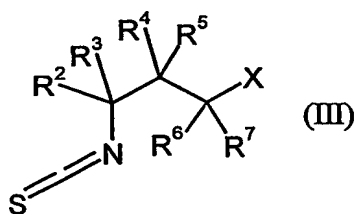
Die neuen Verbindungen der Formel (I) können hergestellt werden durch Umsetzung von Mercaptanen der Formel (II) oder deren Salze



worin

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

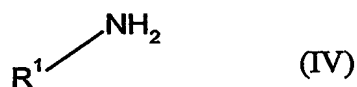
R^2 bis R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und für X Halogen oder eine Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators.

5 Alternativ hierzu können die neuen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, in dem man

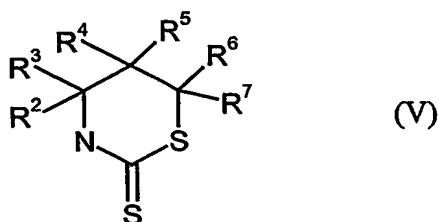
a) primäre Amine der allgemeinen Formel (IV)



worin

R¹ die oben beschriebene Bedeutung besitzt,

15 mit einem diazotierenden Agens diazotiert und mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V) oder deren Salzen



20 in welcher

R² bis R⁷ die oben angegebene Bedeutung besitzen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
25 Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



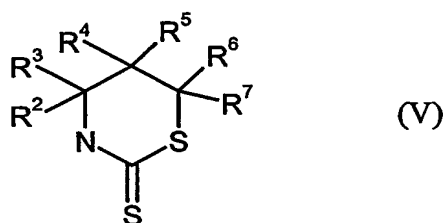
worin

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

und

X für Halogen oder eine Abgangsgruppe steht,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V) oder deren Salzen



in welcher

R^2 bis R^7 die oben beschriebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers umgesetzt.

Die Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (V) mit Ausnahme von

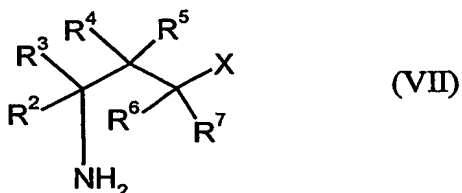
4-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 5554-49-4;

4,6,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 6268-74-2;

6-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 13091-77-5;
5-Methyl-4-phenyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 37814-88-3;
4,4,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 79696-63-2
sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung der neuen Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (V) durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) oder deren Salzen



10

worin

R^2 bis R^7 die oben beschriebene Bedeutungen haben,

15

und

X Halogen oder Abgangsgruppe bedeutet,

20

mit Schwefelkohlenstoff gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers.

25

Die Salze können sowohl in situ hergestellt und umgesetzt oder in Substanz eingesetzt werden. Als Salze können insbesondere die Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt die Alkalisalze und besonders bevorzugt die Natrium- und Kaliumsalze verwendet werden. Die Darstellung der Salze erfolgt nach gängigen chemischen Methoden.

Die Edukte der allgemeinen Formel (II), (IV) und (VI) sind kommerziell erhältlich, literaturbeschrieben oder über einfache chemische Operationen darstellbar.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) bzw. (V) und (VII) können gegebenenfalls in situ erzeugt und direkt umgesetzt oder als Reinsubstanz eingesetzt werden.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen inerten organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-*tert.*-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethylester oder Essigsäuremethylester.

Die Reaktionstemperaturen können bei den Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und $+110^{\circ}\text{C}$.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol des Edukts der allgemeinen Formel (III) bzw. (V) oder (VII) im allgemeinen 1 bis 10 Mol, vorzugsweise mit 1 bis 5 Mol der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) bzw. (IV) oder (VI) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

Als Säurefänger können sowohl organische als auch anorganische Basen verwendet werden. Als anorganische Basen kommen Carbonate, Hydroxide, Phosphate und Hydride der Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle in Betracht, bevorzugt werden die Carbonate, Hydroxide und Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet. Insbesondere bevorzugt sind Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Caesiumcarbonat,

Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid sowie Natrium- und Kaliumhydrid. Als organische Basen können primäre, sekundäre und tertiäre Amine verwendet werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, DBU, DBN sowie Pyridin, N,N-Dimethylanilin oder N,N-Dimethylpyridin.

5

Die Diazotierungen können in Gegenwart eines Alkalimetallnitrits oder eines Alkylnitrits durchgeführt werden. Als Alkalimetallnitrit können alle üblichen Alkalimetallnitrite eingesetzt werden, bevorzugt verwendet man Natrium- oder Kaliumnitrit. Als Alkylnitrit können alle üblichen Alkylnitrite, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylnitrit, Ethylnitrit, n-Propylnitrit, i-Propylnitrit und Isoamylnitrit verwendet werden. Als Katalysator der Diazotierung können Kupfer, Kupfersalze, Palladium oder Palladiumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt wird Kupferspäne, Kupfer(I)iodid, Palladium(II)acetat oder Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium(0).

10

15

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen bei Atmosphärendruck gearbeitet. Es ist aber auch möglich bei verminderten oder erhöhten Drücken, und zwar im Bereich von 0,1 bis 10 bar, zu arbeiten.

20

Als Abgangsgruppen können die Ester der Sulfonsäuren, insbesondere Mesylate, Tosylate oder Triflate verwendet werden.

Als Katalysatoren können gegebenenfalls Lewis-Säuren, insbesondere nach dem HSAB Konzept weiche Lewis-Säuren, oder N,N-Dimethylaminopyridin verwendet werden.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenso die Metallsalze und Säureadditionsverbindungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

30

Als Metallsalze kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie der IV. bis VII. Nebengruppe des Perioden-

systems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen, Calcium, Aluminium, Blei, Chrom, Kobalt und Nickel beispielhaft genannt seien.

5 Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten lassen: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

10 Die Metallsalzkomplexe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Man kann die Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

15 Zur Herstellung der Säureadditionsverbindungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: die Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essig-
20 säure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Buttersäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, 2-Hydroxy-ethan-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, Alkansulfonsäuren, Benzoesäure und gegebenenfalls substituierte Benzoensäuren.

25 Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter
30 Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie z.B. Pilzen, Bakterien und Algen eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen im Materialschutz einsetzen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise handelt es sich bei den technischen Materialien um Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Holzwerkstoffe, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Weiterhin sind unter technischen Materialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, zu verstehen, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Bevorzugt zu schützende technische Materialien sind Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kunststoffartikel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zum Schutz von Holz, Kunststoffen, Kühlschmiermitteln und Beschichtungssystemen wie Anstrichfarben, Lacken oder Putzen vor dem Befall durch Mikroorganismen. Ganz bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zum Schutz von Holz, Kunststoffen und Beschichtungssystemen wie Anstrichfarben, Lacken oder Putzen vor dem Befall durch Mikroorganismen.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen. Insbesondere bevorzugt ist die Wirkung der Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) als Filmfungizide.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,

Escherichia, wie *Escherichia coli*,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

5 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

10

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder

15 Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind

20 solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteins-

25 mehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte

30

natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen können erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

10 In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Triazole wie:

15

Azaconazole, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Diclobutrazole, Difenoconazole, Diniconazole, Epoxyconazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Furconazole, Hexaconazole, Imibenconazole, Ipconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, Prothioconazole, Simeconazole, (+)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

25

Imidazole wie:

Clotrimazole, Bifonazole, Climbazole, Econazole, Fenapamil, Imazalil, Isoconazole, Ketoconazole, Lombazole, Miconazole, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, Thiazolcar 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

30

Pyridine und Pyrimidine wie:

Ancymidol, Buthiobate, Fenarimol, Mepanipyrin, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol ;

5 Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclofluramid, Fenfuram, Flutamil, Furcarbanil, Furmecyclo, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Nicobifen, Pyrocarbolid, Oxy-carboxin, Shirilan, Seedvax;

10

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

15

Sulfenamide wie:

Dichlorfluamid, Tolyfluamid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie:

20

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie:

25

Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre Arylsulfonsäuren Salze, wie z.B. p-Toluol-sulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Benzthiazole wie:

30

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

5 **Benzamide wie:**

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide, Tecloftalam;

Borverbindungen wie:

10

Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

15

Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycol-hemiformal, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylen-tetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformal-dehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Tetramethylol-acetylen-diharnstoff;

20

Isothiazolinone wie:

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolinon, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone;

25

Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd, o-Phthaldi-aldehyd;

30

Thiocyanate wie:

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

5 quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:

10 Benzalkoniumchlorid, Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyltrimethyl-
dodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorid, Di-
decyltrimethylammoniumchlorid, Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexa-
decyl-trimethyl-ammoniumchlorid, 1-Hexadecyl-pyridinium-chlorid, Iminoctadine-
tris(albesilate);

Iodderivate wie:

15 Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargyl-
formal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbammat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-
Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbammat, 3-Iod-2-pro-
pinyl-n-hexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-
phenylcarbammat;

20

Phenole wie:

25 Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlor-
phenol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, Triclosan, Diclosan, Hexachlorophen,
p-Hydroxybenzoesäureester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 4-
(2-tert.-Butyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2-Isopropyl-4-methyl-phenoxy)-phenol,
4-(2,4-Dimethyl-phenoxy)-phenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogensgruppe wie:

30

Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, β -Brom- β -nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

Pyridine wie:

10 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Cu-, Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Methoxyacrylate oder ähnliches wie:

15 Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, 2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]oxy]methyl]phenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-one (CAS-Nr. 185336-79-2)

Metallseifen wie:

20 Salze der Metalle Zinn, Kupfer und Zink mit höheren Fett-, Harz-, Naphthensäuren und Phosphorsäure wie z.B. Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, 25 -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie:

30 Salze der Metalle Zinn, Kupfer, Zink, sowie auch Chromate und Dichromate wie z.B. Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie:

5 Oxide der Metalle Zinn, Kupfer und Zink wie z.B. Tributylzinnoxid, Cu_2O , CuO , ZnO ;

Oxidationsmittel wie:

10 Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Kalium-persulfat;

Dithiocarbamate wie:

15 Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie:

8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

25

Bethozaxin, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylen-dithiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyl-diazeniumdioxy)-kupfer, Iprovalicarb, Fenhexamid, Spiroxamine, Carpropamid, 30 Diflumetorin, Quinoxifen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl,

Furametpyr, Thifluzamide, Methalaxyl-M, Benthiavalicarb, Metrafenone, Cyflufenamid, Tiadinil, Teebaumöl, Phenoxyethanol,

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

5

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

10 Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisozhiazolinon, Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol Benzisothiazolinone, N-(2-
15 Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-Methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate, Bethoxazin, o-Phthaldialdehyd.

20 Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

25 Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amidoflumet, Amitraz, Avermectin, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

30 Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bistrifluron, Bromophos A,

Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxy-carboxim,

5 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chinomethionat, Cloethocarb, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinone (CAS-RN: 120955-77-3), Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clothiazoben,
10 Cypophenothrin Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin,
15 DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Difethialone, Diflubenzuron, Dimethoat, 3,5-Dimethylphenyl-methylcarbamate, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

20 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etrimphos, Etoxazole, Etobenzanid,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfothion,
25 Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flupyrzofos, Flufenzine, Flumethrin, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

30 Halofenocid, HCH (CAS RN: 58-89-9), Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon, Hydroprene,

Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxycarb, Iodfenfos, Iprinomectin, Iprobenfos, Isazophos, Isoamidophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin, Lama-cyhalothrin, Lufenuron,

5 Kadedrin

Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,

10 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,

Naled, NI 125, Nicotin, Nitenpyram, Noviflumuron,

15 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

20 Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-ethylcarbamate, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Pyriethiobac-natrium

25 Quinalphos,

Resmethrin, Rotenone,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfotep, Sulprofos,

30

Tau-fluvalinate, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Xylylcarb, Zetamethrin;

10 **Molluscizide:**

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb. Niclosamide;

Herbizide und Algizide

15

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxymid, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Aziprotryne, Azimsulfuron,

20

Benazolin, Benfluralin, Benfuresate, Bensulfuron, Bensulfide, Bentazone, Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Bispyribac, Bispyribac-Natrium, Borax, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylate, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide, Butoxydim,

25

Carbetamide, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrole, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloroacetic acid, Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chlorotoluron, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clefoxydim, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid,

30

Cyanamide, Cyanazine, Cycloate, Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl,

Cumyluron, Clometoxyfen, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, Clopyrasuluron,
Cyclosulfamuron,

5 Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron,
Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor,
Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid,
Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron,
Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil,
Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn,

10 Eglinazine, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesate,
Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron,

15 Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron,
Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flufenacet, Flumeturon,
Fluorocglycofen, Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone,
Fluroxypyr, Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-
isopropyl-L, Flufenpyr, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flurtamone,
Flumioxzim, Flupyrsulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl,

20 Glyphosate, Glufosinate-ammonium

Haloxypop, Hexazinone,

25 Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapyrifop, Imazapyr, Imazaquin,
Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic,

Ketospiradox,

30 Lactofen, Lenacil, Linuron,

- 5 MCPA, MCPA-hydrazid, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidide, Mesosulfuron, Metam, Metamifop, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazole, Methoroptryne, Methyldymron, Methylisothiocyanate, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinate, Monalide, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron,
- Naproanilide, Napropamide, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Natriumchlorat,
- 10 Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxysulfuron, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl,
- Propyzamide, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Paraquat, Pebulate, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentoxazone, Pentanochlor, Petroleum oils, Phenmedipham, Picloram, Piperophos,
- 15 Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine, Profoxydim, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafob, Propazine, Propham, Propisochlor, Pyriminobac-methyl, Pelargonsäure, Pyriithiobac, Pyraflufen-ethyl,
- Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac,
- 20 Rimsulfuron
- Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,
- 25 Teeröle, TCA, TCA-Natrium, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Thiazafluron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron,
- 30 Vernolate.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

5 Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis 99,9 %, insbesondere zu 1 bis 75 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, wobei der Rest zu 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

10 Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

15 Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw..

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern ohne sie in irgend einer Weise einzuschränken.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

- 5 2,81 g p-Methoxythiophenol (0,02 mol) wurden in DMF (30 mL) bei Raumtemperatur mit 0,88 g Natriumhydrid (60 %ig, 0,22 mol) versetzt. Nach 30 Minuten wurde 3,0 g Edukt (0,2 mol) der allgemeinen Formel (III) mit $R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 = H$ und $R^4 = Me$ sowie $X = Cl$ zugetropft und die Reaktionsmischung für 8 h auf 100°C erwärmt, mit Ethanol gequenchet und eingeeengt. Der Rückstand wurde säulen-
- 10 chromatographisch gereinigt und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = 4\text{-Methoxyphenyl}$, $R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 = \text{Wasserstoff}$ und $R^4 = \text{Methyl}$.
- Ausbeute: 3,7 g (73 % der Theorie), Fp = 57 – 59°C

Beispiel 2

- 15 1,20 g Natriumhydrid (60 %ig, 0,03 mol) wurden in DMF (40 mL) bei Raumtemperatur mit 3,0 g Thiophenol (0,027 mol) und nach Beendigung der Gasentwicklung mit 4,46 g Edukt (0,027 mol) der allgemeinen Formel (III) mit $R^2, R^3, R^6, R^7 = H$ und $R^4, R^5 = Me$ und $X = Cl$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h
- 20 bei 100°C gerührt, auf Wasser gegeben und mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = \text{Phenyl}$, R^2, R^3, R^6 und $R^7 = H$ und R^4 und $R^5 = \text{Methyl}$.
- Ausbeute: 3,5 g (54 % der Theorie), Fp = 53-55°C

25

Beispiel 3

- 0,58 g p-Methylthiophenol (4,59 mmol) wurden in DMF (13 mL) mit 0,2 g Natriumhydrid (60 %ig, 5 mmol) versetzt und 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von
- 30 1,0 g Edukt (4,59 mmol) der allgemeinen Formel (III) mit $R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 = H$, $R^4 = \text{Cyclohexyl}$ und $X = Cl$ wurde 10 Minuten gerührt und die Reaktionsmischung auf

Wasser gegossen. Nach Extraktion mit Methylenchlorid, Trocknung und einengen im Vakuum wurde der verbleibende Rückstand chromatographiert und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = 4\text{-Methylphenyl}$, R^2, R^3, R^5, R^6 und $R^7 = H$ und $R^4 = \text{Cyclohexyl}$.

5 Ausbeute: 0,88 g (63 % der Theorie), $R_f = 0,60$ (Toluol 10 / Essigsäureethylester 1)

Beispiel 4

10 In DMF (20 mL) wurden 292 mg Edukt (1,17 mmol) der allgemeinen Formel (III) mit R^2, R^5, R^6 und $R^7 = H$, $X = \text{OSO}_2\text{CH}_3$ und R^3 und $R^4 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 167 mg 4-Methoxythiophenol (1,17 mmol) sowie eine katalytische Menge N,N-Dimethyl-4-aminopyridin vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100°C erwärmt und nach 1,5 h mit 118 mg (1,17 mmol) Triethylamin versetzt und weitere 72 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Wasser ge-
15 geben, mit Methylenchlorid extrahiert und getrocknet. Der nach dem Einengen im Vakuum verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = 4\text{-Methoxyphenyl}$ und R^3 und $R^4 -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ sowie R^2, R^5, R^6 und $R^7 = H$.

Ausbeute: 0,29 g (Ausbeute 44 % der Theorie),
20 $R_f = 0,40$ (Toluol 10 / Essigsäureethylester 1)

Beispiel 5

3,19 g 4-Chloranilin (0,025 mol) wurden in Wasser (41 mL) emulgiert, mit konz.
25 HCl (6,25 mL) versetzt und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung aus 1,83 g Natriumnitrit (0,0265 mol) in Wasser (125 mL) zugetropft und anschließend 1 h gerührt, gefolgt von der Zugabe von Harnstoff bis zur Farblosigkeit von Jod-Stärke-Papier. Die Lösung wurde durch Natriumacetat auf ca. pH 4,5 eingestellt. Diese Lösung wurde bei 0°C zu einer Lösung von 3,67 g Thion der
30 allgemeinen Formel (V) mit R^2, R^3, R^4, R^5 und $R^7 = H$ und $R^7 = \text{Me}$ (0,025 mol) in Aceton (125 mL), Wasser (25 mL) und NaOH (1 g in 10 mL Wasser) zugetropft. Es

wurde 3 h bei 0°C gerührt, auf Wasser gegeben und extrahiert. Der nach dem Trocknen verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert und anschließend mittels Kugelrohrdestillation gereinigt und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = 4\text{-Chlorphenyl}$ und R^2, R^3, R^4, R^5 und $R^6 = H$ sowie $R^7 = Me$.

5

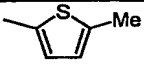
Ausbeute: 1,39 g (22 % der Theorie), $R_f = 0,40$ (Toluol 10 / Essigsäureethylester 1)

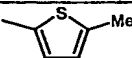
Analog zu den Beispielen 1 bis 5 wurden die in der Tabelle 1 genannten Substanzen hergestellt:

10

Tabelle 1: Verbindungsbeispiele

Beispiel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	physikalische Daten
6	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 43-44°C
7	2-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 58,5-59°C
8	2-Thienyl	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,44$ (Tol 10 / EE 1)
9	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,51$ (Tol 10 / EE 1)
10	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,32$ (Tol 10 / EE 1)
11	Phenyl	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,38$ (Tol 10 / EE 1)
12	3-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,38$ (Tol 10 / EE 1)
13	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,39$ (Tol 10 / EE 1)
14	4-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 42-44°C
15	4-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 62-63,5°C
16	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,52$ (Tol 10 / EE 1)
17	3-Naphthyl	H	H	Me	H	H	H	Fp = 61-62°C
18	2,4-Me ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,43$ (Tol 10 / EE 1)
19	4-Br-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,51$ (Tol 10 / EE 1)
20	2-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,38$ (Tol 10 / EE 1)
21	3-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	$R_f = 0,39$ (Tol 10 / EE 1)
22	4-CMe ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 57 – 59°C

Bei- spiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	physikalische Daten
23	3-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,56 (Tol 10 /EE 1)
24	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 68-69°C
25	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 71-72°C
26	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,44 (Tol 10 /EE 1)
27	2-Naphtyl	H	H	Me	H	H	H	Fp = 61-62°C
28	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,28 (Tol 10 /EE 1)
29	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,65 (Tol 10 /EE 1)
30	4-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,52 (Tol 10 /EE 1)
31	3-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,46 (Tol 10 /EE 1)
32	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,49 (Tol 10 /EE 1)
33	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,54 (Tol 10 /EE 1)
34		H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,42 (Tol 10 / EE 1)
35	2-Thienyl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,21 (Tol)
36	Phenyl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,19 (Tol)
37	4-Me-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,16 (Tol)
38	4-MeO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	Fp = 127 – 130
39	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,32 (Tol)
40	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	Fp = 68 – 70
41	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,47 (Tol)
42	3-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,31 (Tol)
43	3-Me-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,25 (Tol)
44	4-MeO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,16 (Tol)
45	2-Thienyl	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,48 (Tol 10 / EE 1)
46	4-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,54 (Tol 10 /EE 1)
47	4-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,41 (Tol 10 /EE 1)
48	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	Fp = 62-63,5°C
49	4-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	Fp = 48-50°C
50	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,62 (Tol 10 /EE 1)

Bei- spiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	physikalische Daten
51	3-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,46 (Tol 10 / EE 1)
52	3-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,41 (Tol 10 / EE 1)
53	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,34 (Tol 10 / EE 1)
54		H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,46 (Tol 10 / EE 1)
55	C ₆ H ₅	Me	Me	H	H	H	H	Fp = 69-73°C
56	2-Thienyl	Me	Me	H	H	H	H	Fp = 186-188°C
57	3-Me-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,18 (Tol)
58	3-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,10 (Tol)
59	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,08 (Tol)
60	4-Me-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,14 (Tol)
61	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	Fp = 38-40°C
62	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,30 (Tol 10 / EE 1)
63	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,27 (Tol 10 / EE 1)
64	4-F-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,37 (Tol 10 / EE 1)
65	4-Me-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,50 (Tol 10 / EE 1)
66	4-MeO-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,26 (Tol 10 / EE 1)
67	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,37 (Tol 10 / EE 1)
68	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,44 (Tol 10 / EE 1)
69	4-MeO-C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,58 (Tol 10 / EE 1)
70	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,64 (Tol 10 / EE 1)
71	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,66 (Tol 10 / EE 1)
72	4-F-C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,67 (Tol 10 / EE 1)
73	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,69 (Tol 10 / EE 1)
74	2-Thienyl	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,69 (Tol 10 / EE 1)
75	4-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	R _f = 0,50 (Tol 10 / EE 1)
76	4-Cl-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	R _f = 0,55 (Tol 10 / EE 1)
77	3-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	R _f = 0,50 (Tol 10 / EE 1)
78	3-MeO-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	R _f = 0,38 (Tol 10 / EE 1)

Bei- spiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	physikalische Daten
79	2-Thienyl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,47 (Tol 10 / EE 1)
80	4-MeO-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,37 (Tol 10 / EE 1)
81	C ₆ H ₅	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,63 (Tol 10 / EE 1)
82	4-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,56 (Tol 10 / EE 1)
83	C ₆ H ₅	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,55 (Tol 10 / EE 1)
84	3-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,47 (Tol 10 / EE 1)
85	2-Thienyl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,45 (Tol 10 / EE 1)
86	3-MeO-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,40 (Tol 10 / EE 1)
87	4-Cl-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,63 (Tol 10 / EE 1)
88	Pentyl	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,67 (Tol 10 / EE 1)
89	Octyl	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,72 (Tol 10 / EE 1)
90	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,07 (Tol)
91	4-Me-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,12 (Tol)
92	C ₆ H ₅	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,14 (Tol)
93	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,19 (Tol)
94	4-F-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,17 (Tol)
95	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,14 (Tol)
96	C ₆ H ₅	Me	H	H	H	H	H	R _f = 0,42 (Tol 10 / EE 1)
97	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	H	H	H	H	H	R _f = 0,86 (Tol 10 / EE 1)
98	4-Me-C ₆ H ₄	Me	H	H	H	H	Me	R _f = 0,47 (Tol 10 / EE 1)
99	2-Thienyl	Me	H	H	H	H	Me	R _f = 0,15 (Tol 10 / EE 1)

Anwendungsbeispiel A

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze wurden die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

5

Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wurde, wurde jeweils mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5 000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 3 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Inkubationszeit bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Wirkstoffkonzentration, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in Tabelle 2 angegeben.

10

Tabelle 2 Minimale Hemmkonzentrationen (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

15

Beispiel Nr	<i>Penicillium brevicaula</i>	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
51	< 200	< 200	200
45	< 50	< 50	< 200
6	20	20	50
11	< 50	< 50	< 50
1	< 100	< 100	< 200
67	< 100	< 100	< 200
62	< 50	< 100	< 100
79	100	< 100	
81	200	< 100	
4		100	
82		100	
61		200	

Anwendungsbeispiel B

Zur Prüfung von Dispersionsanstrichen auf Schimmelfestigkeit wurde wie folgt verfahren:

5

Das zu prüfende Anstrichmittel wurde beidseitig auf eine geeignete Unterlage gestrichen. Um praxisnahe Ergebnisse zu erhalten, wurde ein Teil der Prüflinge vor dem Test auf Schimmelfestigkeit mit fließendem Wasser (24 h, 20°C) ausgelaugt; ein weiterer Teil wurde mit einem warmen Frischluftstrom behandelt (7 Tage, 40°C).

10

Die so vorbereiteten Proben wurden daraufhin auf einen Agar-Nährboden gelegt und sowohl Proben als auch Nährboden mit Pilzsporen kontaminiert. Nach 2- 3-wöchiger Lagerung (29 ± 1 °C, 80-90% rel. Luftfeuchte) wurde abgemustert.

15

Der Anstrich wird dann als dauerhaft schimmelfest eingestuft, wenn die Probe pilzfrei bleibt oder höchstens einen geringen Randbefall erkennen lässt.

Zur Kontamination wurden Pilzsporen folgender Schimmelpilze verwendet, die als Anstrichzerstörer bekannt sind oder häufig auf Anstrichen angetroffen werden:

20

Alternaria tenuis

Aspergillus flavus

25

Aspergillus niger

Aspergillus ustus

Cindosporum herbarum

30

Paecilomyces variotii

Penicillium citrium

Aureobasidium pullulans

5

Stachybotrys chartarum

Schimmelfest sind Anstriche gemäß Rezeptur A (auch nach Auslaugung und Windkanalexposition) wenn sie beispielsweise 1,5 % (bezogen auf Feststoff) der Beispielverbindung 47 enthalten.

10

Rezeptur A: Außendispersionsfarbe auf Basis von Acroal 290 D (Styrolacrylat)

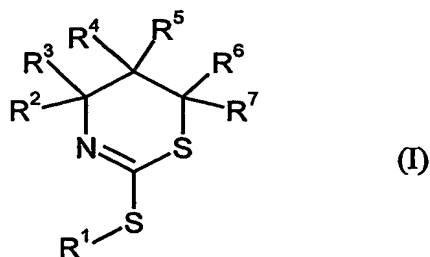
Handelsname	Gew.-Teile	Chemische Bezeichnung
Bayer Titan RKB2	40	Titandioxid
Talkum V58 neu	10	Magnesiumsilikat wasserhaltig
Durcal 5	45	Calcit CaCO_3
Walsroder MC 3000 S 2 %ig	30	Methylcellulose
H ₂ O	6,5	Destilliertes Wasser
Calgon N 10 %ig	3	Polyphosphat
Pigmentverteiler A 10 %ig	1	Polyacrylsäuresalz
Agitan 281, 1:1 in Texanol	1	
Testbenzin	5	Gemisch aliph. Kohlenwasserstoffe
Butylglykolacetat	1.5	Butylglykolacetat
Acronal 290 D (Bindemittel)	71	Polyacrylsäureester
Gesamt	219	

Feststoffgehalt 135,5 = 61,6%.

15

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R^1 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

und

R^2 bis R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R^2 bis R^7 von Wasserstoff verschieden ist,

oder

jeweils zwei Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 für Wasserstoff stehen,

sowie deren Metallsalze und Säureadditionsverbindungen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin in Formel (I)

5 R^1 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder 5- bis 7-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, welches gegebenenfalls einen ankondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring enthält, steht,

und

10 R^2 bis R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R^2 bis R^7 von Wasserstoff verschieden ist,

15 oder

zwei Substituenten aus der Reihe R^2 bis R^7 zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus
20 der Reihe R^2 bis R^7 für Wasserstoff stehen.

3. Verbindungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, worin in Formel (I)

25 R^1 für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, für 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, Hydroxy, Nitro, Nitrilo,
30 Amino, (Di)- C_1 - C_6 -alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, oder für 5- bis 6-gliedriges

Heterocyclyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe N,O,S, welches gegebenenfalls einen ankondensierten aromatischen 6-Ring enthält und welches gegebenenfalls durch C₁-C₈-Alkyl substituiert ist, steht,

5

und

R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

10

15

oder

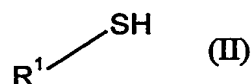
20

zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituierten 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen.

25

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

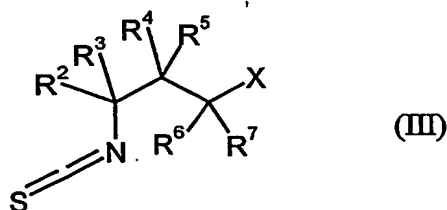
Mercaptanen der Formel (II) oder deren Salze



worin

R^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

10 mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



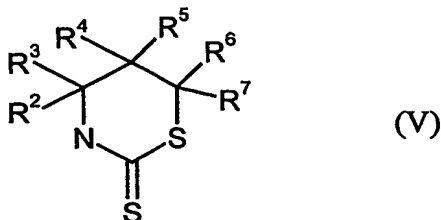
worin

15 R^2 bis R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

und für X Halogen oder eine Abgangsgruppe steht

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

5. Verbindungen der Formel



5 in welcher

R^2 bis R^7 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

oder deren Salze,

10

mit Ausnahme von

4-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 5554-49-4;

4,6,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 6268-74-2;

15

6-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 13091-77-5;

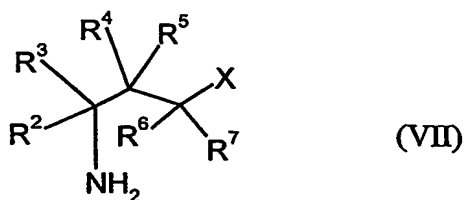
5-Methyl-4-phenyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 37814-88-3;

4,4,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 79696-63-2

sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) oder deren Salze



worin

R^2 bis R^7 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

5 und

X Halogen oder Abgangsgruppe bedeutet,

10 mit Schwefelkohlenstoff gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers umgesetzt.

7. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.

15 8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um Holz, Kunststoffe, Anstrichfarben, Lacke und Putze handelt.

20 9. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken lässt.

25 10. Mikrobizide Mittel zum Schutz von technischen Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

30 11. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere antimikrobiell wirksame Verbindung aus der Reihe der Fungizide,

Bakterizide, Akarizide, Nematizide, Algizide und/oder Insektizide enthalten ist.

- 5 12. Technische Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1.
13. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen oder zur Verhütung von Pilzbefall.
- 10 14. Verfahren zur Bekämpfung oder zur Verhütung von Pilzbefall an Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig eine durch Pilze befallene oder gefährdete Stelle der Pflanze oder den Ort ihres Wachstums mit mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/07587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D279/06 C07D279/08 C07D417/12 A01N43/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 535 536 A (AGRIPAT SA) 15 April 1973 (1973-04-15) Tabelle, 8. Verbindung in Spalten 7/8 column 4, line 29 - line 43; claims ---	1-14
X	DE 10 19 122 B (DIAMOND ALKALI CO) 7 November 1957 (1957-11-07) column 3, line 27 - column 4, line 14; claims; examples ---	1-14
X	DE 11 55 130 B (CIBA GEIGY) 3 October 1963 (1963-10-03) claim 1; examples 10,11 ---	1,2,5
X	DE 11 53 991 B (GEVAERT PHOTO PROD NV) 5 September 1963 (1963-09-05) column 2, line 38 - column 3, line 33 --- -/--	5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

6 October 2003

Date of mailing of the International search report

16/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hanisch, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 07587

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 050 535 A (ONO PHARMACEUTICAL CO) 8 November 2000 (2000-11-08) Beispiel 1(40) auf Seite 84f ---	1
X	JP 11 140063 A (UBE IND LTD) 25 May 1999 (1999-05-25) claims 1,2; examples 10,13,16; tables 1-3 ---	1-3,5
X	JP 2000 119263 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD;KOKETSU MAMORU; ISHIHARA HIDEHARU) 25 April 2000 (2000-04-25) cited in the application abstract; claims 1,2,7-10; examples 1,15 ---	1-3,13, 14
P,X	JP 2003 183281 A (LEDERLE JAPAN LTD) 3 July 2003 (2003-07-03) Schemas 5 und 6: Verbindungen 10,11,16,17 abstract ---	1-3,5,6
P,X	WO 03 001913 A (KUGLER MARTIN ;UHR HERMANN (DE); BAYER AG (DE); BRUNS RAINER (DE);) 9 January 2003 (2003-01-09) page 12, line 1 - line 30; claims; examples 5,6,22-49,B,C; table 3 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 07587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 535536	A	15-04-1973	CH 513898 A 15-10-1971
		CH 447206 A 30-11-1967	
		AT 269887 B 10-04-1969	
		AT 275241 B 10-10-1969	
		BE 698869 A 23-11-1967	
		CH 447207 A 30-11-1967	
		DE 1593754 A1 04-11-1971	
		DE 1793722 A1 08-02-1973	
		DE 1300117 B 31-07-1969	
		DK 115964 B 24-11-1969	
		ES 340839 A1 16-09-1968	
		ES 340840 A1 16-09-1968	
		FR 1492969 A 25-08-1967	
		FR 1528170 A 07-06-1968	
		GB 1103128 A 14-02-1968	
		GB 1193661 A 03-06-1970	
		IL 25982 A 22-03-1970	
		IL 28023 A 30-05-1972	
		NL 6707050 A 24-11-1967	
		NL 7216852 A 26-03-1973	
		SE 338568 B 13-09-1971	
		SE 335355 B 24-05-1971	
		US 3546235 A 08-12-1970	
		US 3651234 A 21-03-1972	
		US 3712908 A 23-01-1973	
DE 1019122	B	07-11-1957	NONE
DE 1155130	B	03-10-1963	NONE
DE 1153991	B	05-09-1963	BE 605802 A
		FR 1328148 A 24-05-1963	
		GB 1027741 A 27-04-1966	
		US 3360368 A 26-12-1967	
EP 1050535	A	08-11-2000	AU 9651198 A 31-05-1999
		BR 9814628 A 27-11-2001	
		CA 2310072 A1 20-05-1999	
		EP 1050535 A1 08-11-2000	
		HU 0004359 A2 28-10-2001	
		NO 20002451 A 11-07-2000	
		US 6451796 B1 17-09-2002	
		CN 1285834 T 28-02-2001	
		WO 9924434 A1 20-05-1999	
		TR 200001728 T2 21-09-2000	
		ZA 9810271 A 20-05-1999	
JP 11140063	A	25-05-1999	NONE
JP 2000119263	A	25-04-2000	NONE
JP 2003183281	A	03-07-2003	NONE
WO 03001913	A	09-01-2003	DE 10130706 A1 02-01-2003
		WO 03001913 A1 09-01-2003	
		US 2003129081 A1 10-07-2003	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D279/06 C07D279/08 C07D417/12 A01N43/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 535 536 A (AGRIPAT SA) 15. April 1973 (1973-04-15) Tabelle, 8. Verbindung in Spalten 7/8 Spalte 4, Zeile 29 - Zeile 43; Ansprüche	1-14
X	DE 10 19 122 B (DIAMOND ALKALI CO) 7. November 1957 (1957-11-07) Spalte 3, Zeile 27 - Spalte 4, Zeile 14; Ansprüche; Beispiele	1-14
X	DE 11 55 130 B (CIBA GEIGY) 3. Oktober 1963 (1963-10-03) Anspruch 1; Beispiele 10,11	1,2,5
X	DE 11 53 991 B (GEVAERT PHOTO PROD NV) 5. September 1963 (1963-09-05) Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 33	5
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

6. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hanisch, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 050 535 A (ONO PHARMACEUTICAL CO) 8. November 2000 (2000-11-08) Beispiel 1(40) auf Seite 84f ---	1
X	JP 11 140063 A (UBE IND LTD) 25. Mai 1999 (1999-05-25) Ansprüche 1,2; Beispiele 10,13,16; Tabellen 1-3 ---	1-3,5
X	JP 2000 119263 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD;KOKETSU MAMORU; ISHIHARA HIDEHARU) 25. April 2000 (2000-04-25) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,2,7-10; Beispiele 1,15 ---	1-3,13, 14
P,X	JP 2003 183281 A (LEDERLE JAPAN LTD) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Schemas 5 und 6: Verbindungen 10,11,16,17 Zusammenfassung ---	1-3,5,6
P,X	WO 03 001913 A (KUGLER MARTIN ;UHR HERMANN (DE); BAYER AG (DE); BRUNS RAINER (DE);) 9. Januar 2003 (2003-01-09) Seite 12, Zeile 1 - Zeile 30; Ansprüche; Beispiele 5,6,22-49,B,C; Tabelle 3 -----	1-14

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 535536	A	15-04-1973	CH 513898 A 15-10-1971
		CH 447206 A 30-11-1967	
		AT 269887 B 10-04-1969	
		AT 275241 B 10-10-1969	
		BE 698869 A 23-11-1967	
		CH 447207 A 30-11-1967	
		DE 1593754 A1 04-11-1971	
		DE 1793722 A1 08-02-1973	
		DE 1300117 B 31-07-1969	
		DK 115964 B 24-11-1969	
		ES 340839 A1 16-09-1968	
		ES 340840 A1 16-09-1968	
		FR 1492969 A 25-08-1967	
		FR 1528170 A 07-06-1968	
		GB 1103128 A 14-02-1968	
		GB 1193661 A 03-06-1970	
		IL 25982 A 22-03-1970	
		IL 28023 A 30-05-1972	
		NL 6707050 A 24-11-1967	
		NL 7216852 A 26-03-1973	
		SE 338568 B 13-09-1971	
		SE 335355 B 24-05-1971	
		US 3546235 A 08-12-1970	
		US 3651234 A 21-03-1972	
		US 3712908 A 23-01-1973	
DE 1019122	B	07-11-1957	KEINE
DE 1155130	B	03-10-1963	KEINE
DE 1153991	B	05-09-1963	BE 605802 A 24-05-1963
		FR 1328148 A 27-04-1966	
		GB 1027741 A 26-12-1967	
		US 3360368 A	
EP 1050535	A	08-11-2000	AU 9651198 A 31-05-1999
		BR 9814628 A 27-11-2001	
		CA 2310072 A1 20-05-1999	
		EP 1050535 A1 08-11-2000	
		HU 0004359 A2 28-10-2001	
		NO 20002451 A 11-07-2000	
		US 6451796 B1 17-09-2002	
		CN 1285834 T 28-02-2001	
		WO 9924434 A1 20-05-1999	
		TR 200001728 T2 21-09-2000	
		ZA 9810271 A 20-05-1999	
JP 11140063	A	25-05-1999	KEINE
JP 2000119263	A	25-04-2000	KEINE
JP 2003183281	A	03-07-2003	KEINE
WO 03001913	A	09-01-2003	DE 10130706 A1 02-01-2003
		WO 03001913 A1 09-01-2003	
		US 2003129081 A1 10-07-2003	